

香蒲属的成分研究——IV. 香蒲属化学和系统学的研究

廖矛川* 肖培根

(中国医学科学院药用植物资源开发研究所, 北京)

摘要 从蒙古香蒲 *Typha davidiana*, 宽叶香蒲 *T. latifolia* 和长苞香蒲 *T. angustata* 花粉中分别分离得到几个相同的黄酮类化合物。三个为甙元, 五个为黄酮醇甙。用薄层层析分析了五种香蒲花粉(包括上述三种)的黄酮类化合物, 结果表明各种花粉黄酮成分基本一致。

从化学上把香蒲属和黑三稜属及可能相关的 16 个科作了比较, 结果表明: 香蒲属与露兜树科相差很远; 与帚灯草科, 须叶藤科, 谷精草科相似; 与黑三稜属非常相似; 因此建议把香蒲属和黑三稜属同归于一科——香蒲科, 成立香蒲目。该目可能与帚灯草目接近。这些结果与近来的解剖学、孢粉学、血清学、胚胎学、和细胞学方面的研究结果是一致的。

关键词 香蒲属; 黄酮类化合物; 黄酮醇甙; 化学系统学

香蒲属 *Typha* L. 约 15 种^[1], 分布于世界的温带、热带湿地、沼泽。我国 6 种, 全国分布, 以黄河以北为主。本属植物根据雄、雌花序的位置关系及雌花有无小苞片分为两组: (1) Sect. *Typha* 雄花序和雌花序相连接, 雌花无小苞片; (2) Sect. *Bracteolatae* 雄花序和雌花序相离, 雌花有小苞片。

香蒲属植物本身是个自然类群, 本属在单子叶植物中的系统位置, 长期以来颇有争议, 几经变迁。形态学、解剖学、细胞学、血清学、胚胎学、孢粉学等方面的大量研究都证明这一类群的统一性和独立性^[2,8-11,20]。

香蒲属植物花粉统称为蒲黄, 为一传统中药, 使用历史悠久。现代药理学和化学研究证明, 蒲黄主要作用于心血管系统, 可以改善微循环; 提高 cAMP 水平; 防治冠心病, 心肌梗塞等^[3,3-8]。其主要有效成分为黄酮类化合物。

为了探索黄酮类化合物在香蒲属植物中的分布规律, 阐明本属植物的药用价值, 扩大蒲黄资源; 同时也为了从植物化学分类学的角度探索香蒲属的系统分类问题, 我们研究了黄酮类化合物在香蒲属植物花粉中的存在和分布。

(一) 黄酮类化合物的研究

从蒙古香蒲 *Typha davidiana*, 宽叶香蒲 *Typha latifolia* 和长苞香蒲 *Typha angustata* 花粉中分别分离得到八个相同的黄酮类化合物, 经光谱 IR, UV, MS 和 NMR 鉴定, 它们是: 柚皮素 (naringenin) (I), 异鼠李素 (isorhamnetin) (II), 槲皮素 (quercetin) (III), 异鼠李素-3-O-(2^G- α -L-鼠李糖基)-芸香糖甙 (isorhamnetin-3-O-(2^G- α -L-rhamnopyranosyl)-rutinoside) (IV), 槲皮素-3-O-[2^G- α -L-鼠李糖基)-芸香糖甙 (quercetin-3-O-(2^G- α -L-rhamnopyranosyl)-rutinoside) (V), 异鼠李素-3-O-芸香糖甙

* 八七届硕士研究生。现工作单位: 中国科学院武汉植物研究所。

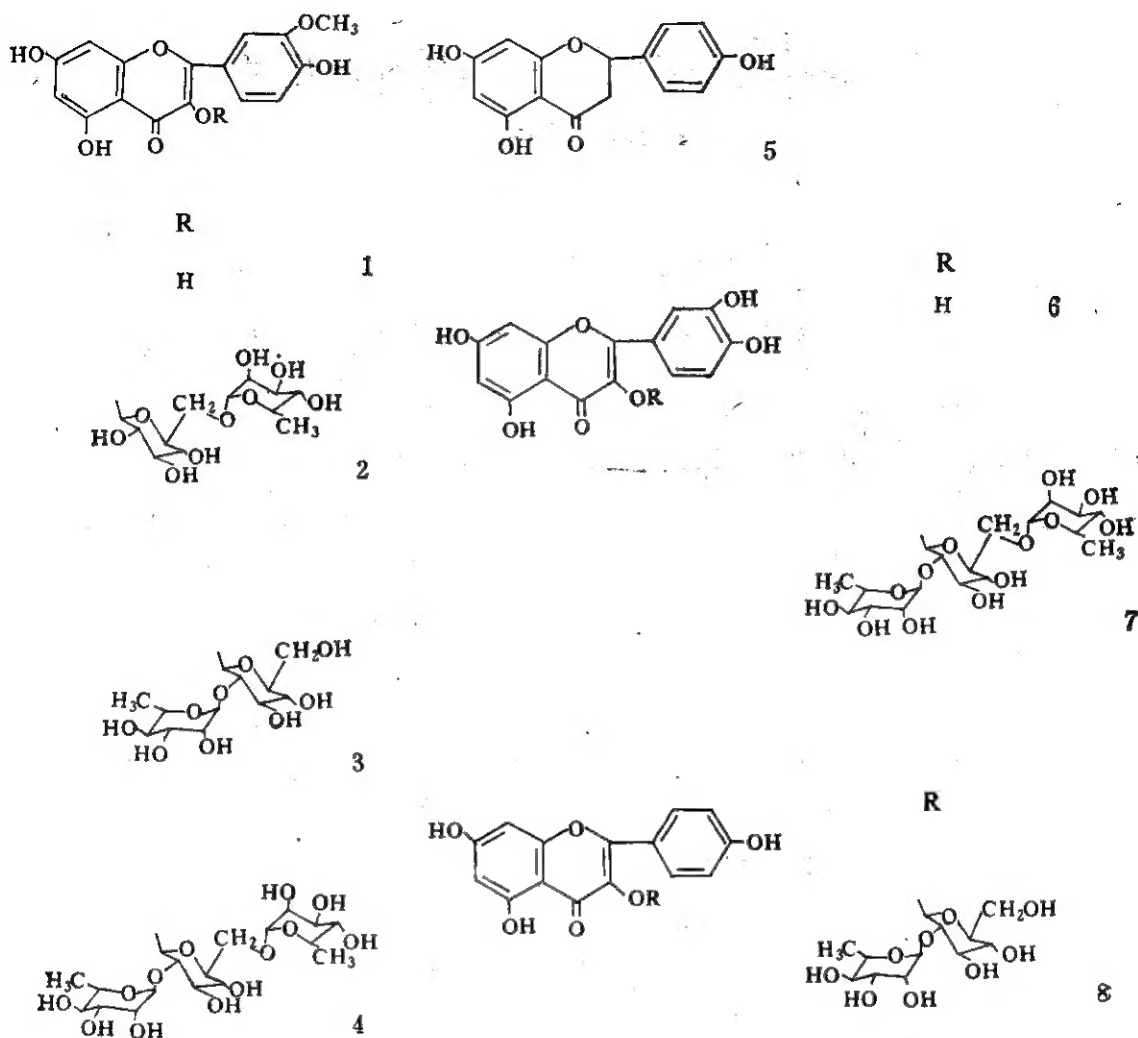


图1 化合物 I—VIII 的结构式

Fig. 1 The structures of the compounds I—VIII

1. isorhamnetin II 异鼠李素; 2. isorhamnetin-3-O-rutinoside VI 异鼠李素-3-O-芸香糖甙; 3. isorhamnetin-3-O-neohesperidoside VII 异鼠李素-3-O-新橙皮糖甙; 4. isorhamnetin-3-O-(2^G-α-L-rhamnopyranosyl)-rutinoside IV 异鼠李素-3-O-(2^G-α-L-鼠李糖基)-芸香糖甙; 5. naringenin I 柚皮素; 6. quercetin III 槲皮素; 7. quercetin-3-O-(2^G-α-L-rhamnopyranosyl)-rutinoside V 槲皮素-3-O-(2^G-α-L-鼠李糖基)-芸香糖甙; 8. kampferol-3-O-neohesperidoside VIII 山奈酚-3-O-新橙皮糖甙.

(isorhamnetin-3-O-rutinoside) (VI), 异鼠李素-3-O-新橙皮糖甙 (isorhamnetin-3-O-neohesperidoside) (VII), 山奈酚-3-O-新橙皮糖甙 (kampferol-3-O-neohesperidoside) (VIII) (结构式见图1)。

黄酮类化合物的提取、分离方法如下:

花粉 1kg, 用 95% 和 70% 的乙醇各加热回流提取二次, 每次 4 小时。乙醇提取液减压回收乙醇至小体积, 静置, 分为水层和沉淀。沉淀部分用适量甲醇溶解, 甲醇溶液经 Sephadex LH-20 柱层析(甲醇洗脱), 得化合物 I, II, III。化合物 I, II, III 再分别用

表 1 香蒲属在不同分类系统中的位置

Tab. 1 The Position of *Typha* in Monocotyledons in the Different Taxonomic Systems

作 者 Author	年代 Time	香蒲属的位置 Position of <i>Typha</i>	亲缘关系 Relationship
Jussieu	1789	香蒲科(包括黑三棱属) Typhaceae (incl. <i>Sparganium</i>)	与露兜树科接近 close to Pandanaceae
Bentham and Hooker	1883	同上, do.	同上, do.
Engler et Prantle	1887	香蒲科 Typhaceae	与黑三棱科、露兜树科组成露兜树目 in Pandanales (<i>Sparganiaceae</i> and <i>Pandanaceae</i>)
Wettstein	1935	同上, do.	同上, do.
Skottsberg	1940	同上, do.	同上, do.
Barkley	1948	同上, do.	同上, do.
Pull	1952	同上, do.	同上, do.
Rendle	1953	同上, do.	同上, do.
Benson	1957	同上, do.	同上, do.
Eckardt	1954	同上, do.	同上, do.
Engler	1964	同上, do.	同上, do.
Gibbs	1974	同上, do.	同上, do.
Dumortier	1829	香蒲科(包括黑三棱属) Typhaceae (incl. <i>Sparganium</i>)	香蒲目 Typhales
Kimura	1956	香蒲科 Typhaceae	与黑三棱科组成香蒲目 Typhales (incl. <i>Sparganiaceae</i>)
Boivin	1956	同上, do.	同上, do.
Hutchinson	1959	同上, do.	香蒲目, 与天南星目接近 Typhales, close to Arales
Cronquist	1968	同上, do.	香蒲目, 与莎草目接近 Typhales, close to Cyperales
Takhtajan	1980	同上, do.	香蒲目, 与露兜树目接近 Typhales, close to Pandanales
Cronquist	1981	同上, do.	香蒲目与莎草目接近属鸭跖草亚纲 Typhales, close to Cyperales (in Commeliniflorae)
Dahlgren et al.	1985	同上, do.	香蒲目与雨久花目接近属于凤梨超目 Typhales, close to Pontederiales (in Bromeliiflorae)
Endlicher	1836— 1840	香蒲科(包括黑三棱属) Typhaceae (incl. <i>Sparganium</i>)	肉穗花序区 Spadiciflorae

续表 1 (cont.)

作者 Author	年代 Time	香蒲属的位置 Position of Typha	亲缘关系 Relationship
Lindley	1853	香蒲科 Typhaceae	同上, do.
Erisbach	1854	同上, do.	同上, do.
Salisbury	1866	同上, do.	同上, do.
Caruel	1881	同上, do.	同上, do.
Fritsch	1932	同上, do.	同上, do.
Thorne	1968	同上, do.	天南星目 in Arales
Bessey	1915	同上, do.	泽泻目 in Alismatales
Gates	1940	同上, do.	同上, do.
Agardh	1823	同上, do.	颖花区 Glumiflorae
Horsminow	1847	同上, do.	同上, do.
T & C	1918	同上, do.	莎草目 in Cyperales
Burnett	1835	香蒲科(包括黑三棱属) Typhaceae (incl. Sparganium)	属灯芯草目 in Juncales

Sephadex LH-20 柱纯化, 甲醇洗脱。

水层用乙醚萃取除去脂溶性部分, 再用正丁醇反复萃取, 正丁醇萃取物, 用 80—120 目聚酰胺进行中压 ($6\text{kg}/\text{cm}^2$) 柱层析, 20% 乙醇洗脱, 得甲、乙两部分。

甲部分再用 180 目以上的聚酰胺进行中压 ($6\text{kg}/\text{cm}^2$) 柱层析, 氯仿: 甲醇 (4:1) 洗脱, 紫外 (365nm) 检测收集, 得化合物 IV, V。IV, V 再经 Sephadex LH-20 柱纯化, 甲醇洗脱。

乙部分用上述相同方法分离, 得化合物 VI, VII, VIII。

用多种薄层层析(不同载体, 不同的洗脱系统)分析了 5 种香蒲花粉(包括上述 3 种), 发现它们的黄酮类成分基本一致。

这些结果表明黄酮类化合物(主要为黄酮醇甙)普遍存在于香蒲属植物中。

(二) 香蒲属的化学和系统学初步研究

一百多年来, 对香蒲属的系统处理有过许多不同意见(见表 1)。主要观点有: 1. 香蒲属单独组成香蒲科与黑三棱科(单属, 黑三棱属)及露兜树科组成露兜树目; 2. 把香蒲科(属)和黑三棱科(属)从露兜树目分出, 各自以独立科或共同组成香蒲科, 再组成香蒲目; 3. 香蒲属单独组成香蒲科, 属于肉穗花序区。

表 2 香蒲属和相关类群的比较化学

Tab. 2 The comparative chemistry of *Typha*, *Sparganium*, and related taxa

植物类群 Taxa	化学成分 Chemical constituents									
	黄酮 Flavones	二氢黄酮 Flavanones	黄酮醇 Flavonols	二氢黄酮醇 Flavanonols	双黄酮 Biflavonoids	奥烷酮 Aurones	查耳酮 Chalcones	花色甙类 Anthocyanins	原花青素 Proanthocyanins	异黄酮类 Isoflavonoids
香蒲属 <i>Typha</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
黑三棱属 <i>Sparganium</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
带灯草科 Restionaceae	+		+	+		+		+	+	+
须叶藤科 Flagellariaceae	+	+	+	+	+			+	+	+
刺藤草科 Centropideaceae			+							
谷精草科 Eriocaulaceae			+							
灯芯草科 Juncaceae	+		+					+		
时钟花科 Thurniaceae	+		+							
莎草科 Cyperaceae	+		+			+		+		
禾本科 Poaceae	+							+		
囊兜娘科 Pandanaceae	+	+	+	+	+	+	+			
天南星科 Araceae	+		+							
浮萍科 Lemnaceae	+		+							
环花草科 Cyclanthaceae	+		+							
檳榔科 Araceae	+		+							
田葱科 Philydraceae									+	
雨久花科 Pontederiaceae									+	
半稜花科 Haemodorraceae										+

黄酮类化合物 Flavonoids

植物类群 Taxa		化学成分 Chemical constituents	
生物碱 Alkaloids	异鼠李素 Isorhamnetin	+	
	槲皮素 Quercetin	+	
	杨梅素 Myricetin	+	
	藤黄碱素 Luteolin	-	
	吲哚 Indole	-	
	吡啶 Pyridine	-	
	喹唑啉 Quinazoline	-	
	二氢吡咯 pyrrolidine	-	
	其它 Rest	-	
	单萜 mono-	-	
黄酮类化合物 Flavonoids	香蒲属 Typha	+	
	黑三棱属 Sparganium	+	
	带灯草科 Rostkoniaceae		
	须叶藤科 Flagellariaceae		
	刺楸草科 Centropodaceae		
	谷精草科 Eriocaulaceae		
	灯芯草科 Juncaceae		
	时钟花科 Thurniaceae		
	莎草科 Cyperaceae	+	
	禾本科 Poaceae		
	露兜树科 Pandanaeae		+
	天南星科 Araceae		+
	浮萍科 Lemnaceae		
	环花草科 Cyclanthaceae		
	棕榈科 Arecaceae		+
	田葱科 Phillydraceae		
	雨久花科 Pontederiaceae		
	半蒴花科 Haemodioraceae		

[illegible]

植物学各学科对香蒲属在单子叶植物中的系统位置的研究结果表明: 香蒲属和黑三稜属的关系十分密切, 且香蒲属较黑三稜属进化; 而与露兜树科关系疏远, 应从露兜树目中分出。主要结果还包括: 香蒲属在形态学方面与黑三稜属很相似, 与莎草科、帚灯草科接近^[8]; 在解剖学方面与黑三稜属很相似, 与鸭跖草亚纲多个科接近^[11]; 在染色体方面与黑三稜属一致, 基数为 $x = 15$, 仅发现二倍体; 在血清学方面很特殊, 可作为独立目处理^[20]; 在孢粉学方面与黑三稜属很相似, 与帚灯草科、莎草科相关^[2]; 在胚胎学方面与黑三稜属密切相关^[9, 10]。

为探索香蒲属与相关类群在化学上的关系, 我们根据文献^[12-19, 21, 22, 24-28] 将本属化学成分与可能相关的露兜树目、天南星目、槟榔目、环花草目、谷精草目、帚灯草目、灯芯草目、莎草目和百合目的十六个科及黑三稜属的化学成分进行比较(表2), 通过比较, 我们看到:

1. 在化学上, 香蒲属与露兜树科相差较远, 两者共有的化合物特别是有分类价值的化合物类型少。在露兜树科中未发现黄酮类化合物、对-羟基苯甲酸、龙胆酸、阿魏酸、芥子酸, 但香蒲属则含有; 在露兜树科中含有的甙甙、单萜类化合物在香蒲属则未发现。因此以上证据支持把本属从露兜树目中分出的观点。

2. 香蒲属与黑三稜属的化学成分非常相似, 都含有黄酮醇甙元及甙、咖啡酸、香豆酸、龙胆酸、针晶体, 均未发现生物碱、萜类、皂甙、甙甙。根据化学证据我们支持把香蒲属和黑三稜属归于香蒲科并单独成立香蒲目^[23]的观点。

3. 与香蒲属成分较相似的还有帚灯草科、须叶藤科、谷精草科、灯芯草科。它们都含有黄酮类化合物、龙胆酸、阿魏酸、芥子酸、咖啡酸, 均未发现生物碱、萜类、皂甙、甙甙。说明香蒲科可能与这四个科存在一定亲缘关系, 香蒲目可能与帚灯草目更为接近。

参 考 文 献

- [1] 王福云等, 1982: 蒲黄的实验研究(八)——蒲黄对心肌核苷酸含量的影响(初探), 湖南医药杂志(5): 60.
- [2] 王镜泉, 1984: 国产蒲黄形态研究, 中草药, 15(5): 220.
- [3] 陈振中, 1978: 蒲黄的实验研究(七)——蒲黄对金黄色地鼠夹囊及小鼠心肌微循环的影响, 湖南医药杂志 6(5): 58.
- [4] 陈耀东, 1981: 中国黑三稜属的研究, 植物分类学报 19(1): 43.
- [5] 张碧姿, 1982: 调理气血法治疗冠心病的体会, 湖南医药杂志 9(3): 6.
- [6] 黄淑云等, 1985: 蒲黄对家兔实验性心肌梗塞的影响, 中西医结合杂志 5(5): 297.
- [7] 湖南省中医药研究所实验研究室药理组, 1976: 蒲黄的实验研究(一)——蒲黄对心脏血管及平滑肌的药理作用, 湖南医药杂志, (2): 48.
- [8] 湖南省中医药研究所实验研究室药理组, 1976: 蒲黄的实验研究(二)——蒲黄对心血管的药理作用, 湖南医药杂志 (5): 49.
- [9] Asplund, I., 1968: Embryological Studies in the Genera Sparganium and Typha——A Preliminary Report. *Svensk Bot. Tidskr* 62(2): 410.
- [10] ———, 1972: Embryological Studies in the Genus Typha. *Svensk Bot. Tidskr* 66(1): 1.
- [11] Dahlgren, R. M. T. et al., 1985: The Families of the Monocotyledons: Structure, Evolution and Taxonomy. Springer-Verlag, Berlin.
- [12] Del Pero Martiez, Maria A., 1985: Flavonoid Relationships between the Commelinaceae and related Families. *Biochem. Syst. Ecol.* 13(3): 253.
- [13] Gibbs, R. D., 1974: Chemotaxonomy of Flowering Plants. McGill-Queen's Univ. Press, Montreal and London 3.
- [14] Harborne, J. B., 1974: Flavonoids as Systematic Marks in the Angiosperms, in Nobel Symposia: Chemistry in Botanical Classification. Academic Press, New York and London 103.
- [15] Harborne, J. B., 1976: Flavonoids and the Evolution of the Angiosperms. *Novo. Acta. Leopold., Suppl.*

- 7: 563.
- [16] ———, 1979: Correlations between Flavonoid Chemistry, Anatomy and Geography in the Restionaceae. *Phytochemistry* 18(8): 1323.
- [17] ———, 1981: Evolving Flavonoid Patterns in Higher Plants. *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* 11 (2): 251.
- [18] ———, 1985: Variations in Flavonoid Patterns within Genus *Chindro Petal* (Restionaceae). *Phytochemistry* 24(2): 273.
- [19] ———, 1985: Flavonoids in Leaves and Inflorescences of Australia Cyperaceae. *Phytochemistry* 24(4): 751.
- [20] Lee, D. W., 1972: Taxonomic Placement of the Typhales within the Monocotyledons: Preliminary Serological Investigation. *Taxon*. 21(1): 39.
- [21] Rofi, Ricardo D. and Alicia B. Pomilio, 1982: Sterols and a Flavone from *Poa huecu*. *Fisoserapia* 53(5—6): 183.
- [22] ———, 1985: 5, 7, 3'-trihydroxy-4',5'-dimethoxyflavone and Other Phenols from *Poa huecu*. *Phytochemistry* 24(9): 2131.
- [23] Thorne, R. F., 1981: Phytochemistry and Angiosperm Phylogeny, A Summary Statement. in D. A. Yong and D. S. Seigler (eds): *Phytochemistry and Angiosperm Phylogeny*. Preger, New York 293.
- [24] Watanabe, Tochiyuki, et al., 1961: Studies on Honey and Pollen III: On the Sugar Composition on the Pollen of *Typha latifolia* L. *Tohoku J. Agr. Res.* (12): 273.
- [25] Williams, C. A., et al., 1971: Flavonoid Patterns in the Monocotyledons: Flavonols and Flavones in Some Families associated with the Poaceae. *Phytochemistry* 10(5): 1059.
- [26] Williams, C. A. and J. B. Harborne, 1975: Luteolin and Daphnetin Derivative in the Juncaceae and Their System Significance. *Biochem. Syst. Ecol.* 3(3): 181.
- [27] ———, 1977: Flavonoid Chemistry and Plant Geography in the Cyperaceae. *Biochem. Syst. Ecol.* 5. (1): 45.
- [28] Woo, W. S. et al., 1983: A Flavonol Glucoside from *Typha latifolia* L. *Phytochemistry* 22(12): 2881.

STUDIES ON THE CONSTITUENTS OF *TYPHA* L. —IV. A PRELIMINARY STUDY OF CHEMOSYSTEMATICS OF *TYPHA* L.

LIAO MAO-CHUAN XIAO PEI-GEN

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing)

Abstract From pollen grains of *Typha davidiana*, *T. latifolia*, *T. angustata* the same eight flavonoids have been isolated. They are identified as naringenin I, isorhamnetin II, quercetin III, isorhamnetin-3-O-(2^α-L-rhamnopyranosyl)-rutioside IV, quercetin-3-O-(2^α-L-rhamnopyranosyl)-rutinosa, V, isorhamnetin-3-O-rutinosa VI, isorhamnetin-3-O-neohesperidoside VII, kampferol-3-O-neohesperidoside VIII. Flavonoids of pollen grains of five species of *Typha*, including the above three species, were analysed by TLC with the result showing that the constituents in the pollen grains of the five species are very similar.

The chemical comparison among *Typha* and *Sparganium* and 16 possibly related families shows that *Typha* is different from Pandanaceae or Pandanales and is similar to Restionaceae, Flagellariaceae, Juncaceae and Cyperaceae in some respects. *Typha* and *Sparganium* are very similar in many respects, and they could be treated in the same family, Typhaceae, which merit the rank of order, Typhales.

Key words *Typha* L.; Flavonoids; Flavonol glycosides; Chemosystematics